

Q96752

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3806548 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 06 548.7  
㉑ Anmeldetag: 1. 3. 88  
㉒ Offenlegungstag: 15. 9. 88

⑤① Int. Cl. 4:  
C08J 5/24

C 08 J 5/04  
C 08 K 3/04  
C 08 K 3/34  
C 08 L 9/00  
C 08 L 33/14  
C 08 L 67/00  
C 04 B 26/02  
// C09D 7/12,  
C10M 113/10,113/16,  
119/06,119/16  
(C04B 26/02,24:24,  
22:06,14:04)

Behördeneigenthum

DE 3806548 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
04.03.87 JP P 49630/87 09.03.87 JP P 53706/87  
15.10.87 JP P 280269/87 22.12.87 JP P 325049/87

⑦① Anmelder:  
Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:  
Kramer, R., Dipl.-Ing.; Weser, W., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat.; Hoffmann, E., Dipl.-Ing., 8000 München;  
Blumbach, P., Dipl.-Ing.; Zwirner, G., Dipl.-Ing.  
Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

⑦② Erfinder:  
Usuki, Arimitsu; Mizutani, Tadashi, Nagoya, Aichi,  
JP; Fukushima, Yoshiaki, Aichi, JP; Fujimoto,  
Megumi; Fukumori, Kenzo, Nagoya, Aichi, JP;  
Kojima, Yoshitsugu, Aichi, JP; Sato, Norio;  
Kurauchi, Toshio; Kamigaito, Osami, Nagoya, Aichi,  
JP

⑤④ Verbundmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung

Es wird ein Verbundmaterial beschrieben, das ein Harz, ausgenommen Polyamidharz, und ein im Harz dispergiertes schichtförmiges Silicat enthält, wobei das schichtförmige Silicat eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einen Zwischenschichtabstand von 3,0 nm (30 Å) oder mehr aufweist. Aufgrund des in der Harzmatrix gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicats erweist sich das Verbundmaterial in bezug auf mechanische Eigenschaften und Wärmebeständigkeit als überlegen. Es besitzt auch eine gute Wasserfestigkeit und chemische Beständigkeit.

DE 3806548 A1

1. Verbundmaterial, enthaltend ein Harz, ausgenommen Polyamidharz, und ein im Harz gleichmäßig dispergiertes schichtförmiges Silicat, wobei das schichtförmige Silicat eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einen Zwischenschichtabstand von mindestens 3,0 nm (30 Å) aufweist.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Harz um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe polymere Massen auf Vinylbasis, hitzhärtende Harze, Polyester und Kautschuk handelt.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtförmige Silicat negativ geladen ist und eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å<sup>2</sup>) auf der Schichtoberfläche besetzt.
4. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des schichtförmigen Silicats 0,05 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes beträgt.
5. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Komplex und festen Kautschuk enthält, wobei der Komplex aus flüssigem Kautschuk mit einer positiv geladenen Gruppe und dem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat besteht, wobei der Zwischenschichtabstand des schichtförmigen Silicats mehr als 3,0 nm (30 Å) beträgt und wobei der flüssige Kautschuk im festen Kautschuk gelöst ist.
6. Verbundmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Kautschuk ein Molekulargewicht von mehr als 1000 aufweist.
7. Verbundmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtförmige Silicat im Komplex in einem Anteil von 20 bis 1000 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des flüssigen Kautschuks enthalten ist.
8. Verbundmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim flüssigen Kautschuk um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe natürlicher Kautschuk, synthetischer Kautschuk, thermoplastische Elastomere und Gemische davon handelt.
9. Verbundmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim festen Kautschuk um einen Dienkautschuk handelt.
10. Verbundmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Kautschuk ein Molekulargewicht von nicht weniger als 10 000 aufweist.
11. Verbundmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Komplexes 1 bis 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des festen Kautschuks beträgt.
12. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Ruß enthält.
13. Verbundmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Rußes 0 bis 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des festen Kautschuks beträgt.
14. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das folgende Stufen umfaßt:
  - eine Ionenaustauschstufe, bei der ein schichtförmiges Tonmaterial mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g einem Ionenaustausch mit einem Oniumsalz unterzogen wird,
  - eine Mischstufe, bei der das dem Ionenaustausch unterzogene Tonmaterial mit einem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes, ausgenommen Polyamidharz, gemischt wird, und
  - eine Polymerisationsstufe, bei der das Monomer und/oder Oligomer in dem in der Mischstufe gebildeten Gemisch polymerisiert wird, oder
  - eine Knetstufe, bei der das Gemisch mit festem Kautschuk verknetet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauschstufe durchgeführt wird, indem man das schichtförmige Tonmineral und das Oniumsalz in Wasser oder einem gemischten Lösungsmittel aus Wasser und Lösungsmittel einweicht und vermischt.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim schichtförmigen Tonmineral um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Smectit-Tonmineral, Vermiculit und Halloysit handelt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Smectit-Tonmineral um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit und Stevensit handelt.
18. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Oniumsalz um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Ammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze handelt.
19. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz ein Molekülgerüst, aufweist, das mindestens eine der folgenden Funktionen erfüllt: Initiator für die Polymerisation des Harzes, Grundbestandteil für das Harz und Härter zur Vernetzung oder Härtung des Harzes.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz ein Molekülgerüst aufweist, das als Initiator dient und mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Carboxylgruppen, Aminogruppen und Isocyanatgruppen aufweist.
21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz ein Molekülgerüst aufweist, das als Härter dient und mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Arylgruppen, Allylgruppen und Aminogruppen aufweist.
22. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Monomeren des Harzes um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Monomere von Polymermassen auf Vinylbasis, Monomere von hitzhärtenden Harzen, Monomere von Polyestern und Monomere von Kautschuk handelt.

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial mit hoher mechanischer Festigkeit und Wärmebeständigkeit, das sich insbesondere für Kraftfahrzeug- und Flugzeugteile und als Baumaterial eignet. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verbundmaterial, das aus einer Harzmasse und einem schichtförmigen Silicat zusammengesetzt ist, die über ionische Bindungen miteinander verbunden sind und gleichmäßig untereinander vermischt sind. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundmaterials.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, ein organisches polymeres Material einem anorganischen Material, wie Calciumcarbonat, Tonmineral und Glimmer, einzuverleiben, um dessen mechanische Eigenschaften zu verbessern. Ungünstigerweise führt jedoch die Einverleibung eines anorganischen Materials aufgrund der sehr schwachen Bindungsstärke zwischen dem anorganischen Material und der organischen Polymermatrix zu einem spröden Verbundmaterial. Ferner ist die Menge des anorganischen Materials, das einverleibt werden kann, beschränkt. Es ist eine Technik bekannt, die Bindungsfestigkeit zwischen einem anorganischen Material und einem Polymermaterial zu erhöhen. Diese besteht in der Behandlung des anorganischen Materials mit einem Silankupplungsmittel. Jedoch beruht die gemäß diesem Verfahren erzielte Verbesserung auf van der Waalsschen Kräften zwischen dem anorganischen Material und dem organischen Polymermaterial, wobei die Behandlung lediglich die Affinität zwischen den beiden Komponenten verbessert und keine ausreichende Verstärkung und Erhöhung der Wärmebeständigkeit hervorruft.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird vulkanisiertem Kautschuk ein großer Anteil an Verstärkungsmitteln, wie Ruß und anorganische Füllstoffe, einverleibt. Ruß führt u. a. zu einer beträchtlichen Verstärkungswirkung bei vulkanisiertem Kautschuk, da er eine Reihe von aktiven funktionellen Gruppen, wie Carboxylgruppen, Carbonylgruppen, phenolische Hydroxylgruppen und Chinongruppen auf der Oberfläche seiner Teilchen aufweist. Die Verstärkungswirkung beruht auf der starken Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen und den Polymerketten, die das kautschukförmige Polymerisat, bei dem es sich um die Matrix von vulkanisiertem Kautschuk handelt, darstellen; vgl. J. B. Donnet und A. Voet, Carbon Black, 1976, Marcel Dekker.

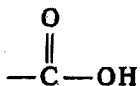
Aus den vorerwähnten Gründen stellt Ruß immer noch das Hauptverstärkungsmittel für vulkanisierten Kautschuk dar. Er hat jedoch den Nachteil, daß er aus Erdöl oder Erdgas, die nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stehen, hergestellt wird und daß er die Viskosität der Masse erhöht und deren Verarbeitbarkeit behindert, wenn er dem Kautschuk in großen Mengen einverleibt wird. Zur Lösung dieses Problems, d. h. der schlechten Verarbeitbarkeit von mit Ruß gefüllten Systemen, wurde vorgeschlagen, Polymerketten auf die Oberfläche von Rußteilchen zu pfpfen. Jedoch steht diese neue Technik noch in der Entwicklungsphase.

Anorganische Füllstoffe liegen in verschiedenen Formen vor, z. B. als Fasern, Nadeln, Platten und Granulate. In bezug auf die Verstärkungsfähigkeit sind Füllstoffe in Platten- oder Nadelform im Vergleich zu kugelförmigem Ruß von Vorteil.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Befunde sind in der JP-OS 83 551/1982 ("Polyamid enthaltende Harzmasse") Massen beschrieben, die ein Polyamidharz und darin dispergiertes flockiges Vermiculit mit einem durchschnittlichen Längenverhältnis von 5 oder mehr enthalten. Diese Harzmasse ist dadurch charakterisiert, daß dem Harz flockiges Vermiculit mit einem hohen Längenverhältnis (Verhältnis von Größe/Dicke eines Teilchens) einverleibt wird, wodurch die mechanische Festigkeit des Harzes (organisches Polymermaterial) erhöht wird. Diese Harzmasse zeigt gegenüber herkömmlichen Harzmassen auf jeden Fall eine verbesserte mechanische Festigkeit, jedoch wird diese Verbesserung durch einige Nachteile erkauft. So weist das flockenförmige Vermiculit kein ausreichend hohes Längenverhältnis auf, da es durch mechanische Zerkleinerung hergestellt wird. Außerdem muß das flockige Vermiculit in großen Mengen zugesetzt werden, um die erforderliche Festigkeit zu erzielen, was auf die geringe Bindungsfestigkeit zwischen den Vermiculitschichten und der Matrix zurückzuführen ist. Dies kann dazu führen, daß die Harzmasse brüchig wird.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, Verbundmaterialien durch Herstellung eines Polymeren, z. B. Polyamid und Polystyrol, im Zwischenraum zwischen den Schichten eines Tonminerals zu bilden. Ein Nachteil dieser herkömmlichen Technik besteht darin, daß die Molekülketten des organischen Polymeren nicht in ausreichendem Umfang in den Zwischenraum des Tonminerals eindringen und infolgedessen die Silicatschichten nicht gleichmäßig im organischen Polymeren dispergiert sind. Für eine gleichmäßige Dispersion ist es erforderlich, das Längenverhältnis des schichtförmigen Minerals zu verringern, was die mechanische Festigkeit des Verbundmaterials beeinträchtigt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Bindung zwischen dem Polymermaterial (Matrix) und dem schichtförmigen Mineral nicht zur Gewährleistung des gewünschten Verstärkungseffekts ausreicht.

Die Kombination eines schichtförmigen Silicats und einer polymeren Substanz wird zur Herstellung eines Verbundmaterials oder zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von Epoxiharzen herangezogen. Das Verbundmaterial besteht aus einem Polyamid und einem in Molekülform darin dispergierten schichtförmigen Silicat, was darauf zurückzuführen ist, daß die Polymerisation des Polyamids im Raum zwischen den Schichten des schichtförmigen Silicats beginnt. Die Polymerisation wird durch die katalytische Wirkung von organischen Ionen unter Einschluß von



die im Zwischenraum zwischen den Schichten des schichtförmigen Silicats vorliegen, eingeleitet; vgl. JP-OS 72 723/1987 und 74 957/1987.

Die Verbesserung der Lagerfähigkeit von Epoxyharzen beruht auf dem Prinzip, daß ein schichtförmiges Silicat, das einen Härter aufgenommen hat, den Härter langsam freisetzt, wodurch die Vernetzungsreaktion hervorgerufen wird; vgl. "Epohard 3000", ein Produkt der Firma Adachi Shinsangyo Co., Ltd.

Das vorerwähnte Verbundmaterial mit einem Gehalt an einem Polyamidharz als polymerer Substanz hat den Nachteil, daß es eine erhöhte Wasserabsorption und eine verringerte Formbeständigkeit aufweist. Außerdem zeigt das Verbundmaterial in feuchtem Zustand im Vergleich zu trockenem Zustand eine um 40°C oder mehr verringerte Glasumwandlungstemperatur. Ferner zeigt das Verbundmaterial eine verringerte Beständigkeit gegen Chemikalien, wie Säuren und Calciumchlorid.

Es sind verschiedene Verbundmaterialien bekannt, die durch Kombination aus Kautschuk und Silicat (Tonmineral unter Einschuß von hartem Ton, weichem Ton und Talcum) gebildet werden. Jedoch wurden bisher keine Versuche unternommen, Kautschuk mit einem anorganischen Füllstoff zu kombinieren und dabei die Reaktion im Zwischenraum zwischen den Schichten eines schichtförmigen Silicats auszunutzen und die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks erheblich zu verbessern. Aufgrund seiner hydrophilen Beschaffenheit weist schichtförmiges Silicat eine geringe Affinität für Kautschuk auf und läßt sich auch schlecht in Kautschuk dispergieren. Es besteht ein Bedarf nach Kautschukmassen, in denen schichtförmiges Silicat gleichmäßig dispergiert ist.

Zur Überwindung der vorgenannten Nachteile haben die Erfinder verschiedene Untersuchungen angestellt, die letztlich zur vorliegenden Erfindung geführt haben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verbundmaterial mit überlegenen mechanischen Eigenschaften und verbesserter Wärmebeständigkeit bereitzustellen, das aus einer Polymermasse und einem gleichmäßig darin dispergierten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt ist. Ferner soll erfindungsgemäß ein Verbundmaterial mit verbesserter Wasserfestigkeit und chemischer Beständigkeit bereitgestellt werden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung der vorerwähnten Verbundmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial enthält ein Harz, ausgenommen Polyamidharze, und ein im Harz gleichmäßig dispergiertes schichtförmiges Silicat, wobei das Silicat eine Schichtdecke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einen Zwischenschichtabstand von 3,0 nm (30 Å) oder mehr aufweist.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials umfaßt folgende Stufen:

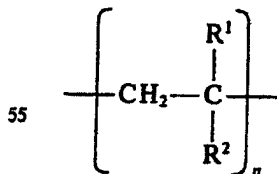
- Eine Ionenaustauschstufe, bei der ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g Ionenaustauscherharz mit einem Oniumsalz einer Ionenaustauschstufe unterzogen wird,
- eine Mischstufe, bei der das dem Ionenaustausch unterzogene Tonmineral mit einem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes, ausgenommen Polyamidharze, vermischt wird und
- eine Polymerisationsstufe, bei der das Monomer und/oder Oligomer in dem in der Mischstufe gebildeten Gemisch polymerisiert wird, oder
- eine Knetstufe, bei der das Gemisch mit festem Kautschuk verknetet wird.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial besteht somit aus einer Polymermasse und einem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat. Das erfindungsgemäße Verbundmaterial zeigt eine überlegene Beschaffenheit in bezug auf mechanische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit, Wasserfestigkeit und chemische Beständigkeit.

Nachstehend wird die Erfindung anhand einer bevorzugten Ausführungsform näher erläutert.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verbundmaterial enthaltenen Harz handelt es sich um ein von Polyamidharzen abweichendes Harz. Hierzu gehören beispielsweise Polymermassen auf Vinylbasis, hitzehärtende Harze, Polyester und Kautschuk. Diese Massen können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Im letztgenannten Fall können sie in Form von Gemischen, Pfropfpolymerisaten, Copolymerisaten oder Blockpolymerisaten eingesetzt werden.

Bei Polymermassen auf Vinylbasis handelt es sich um eine allgemeine Bezeichnung für Polymerisate, die aus Monomeren mit einer Vinylgruppe zusammengesetzt sind. Sie lassen sich durch die folgende allgemeine Formel wiedergeben:



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkylreste, Arylreste, Allylreste oder substituierte Reste, die jeweils gleich oder verschieden sind, bedeuten. Die Polymermassen auf Vinylbasis können allein oder in Kombination untereinander verwendet werden.

Beispiele für hitzehärtende Harze sind Phenolharze, Epoxyharze, ungesättigte Polyesterharze, Alkydharze, Furanharze, Harzstoffharze, Melaminharze, Polyurethanharze und Anilinharze. Sie können allein oder in Kombination untereinander verwendet werden.

Die vorerwähnten Polymermassen auf Vinylbasis, hitzehärtenden Harze und Polyesterharze sind anderen Harzen in bezug auf Festigkeit, Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit und Beständigkeit gegen Wasserabsorption überlegen. Wird ein Harz mit einem Gehalt an mindestens einem Produkt aus der Gruppe Polymermassen auf Vinylbasis, hitzehärtende Harze und Polyester verwendet, ist die vorerwähnte Wirkung mit

steigendem Anteil an diesen Komponenten stärker ausgeprägt. Die gewünschte Wirkung wird auch bei einem Gehalt an 10 Gewichtsprozent hervorgerufen.

Das schichtförmige Silicat verleiht dem Polymermaterial mechanische Eigenschaften und Wärmebeständigkeit. Es handelt sich um ein Phyllosilicatmineral, das aus Magnesiumsilicatschichten oder Aluminiumsilicatschichten mit einer Dicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) zusammengesetzt ist. Diese schichtförmigen Tonmineralien sind aufgrund von isomorphem Ionenaustausch negativ geladen. Sie unterscheiden sich untereinander in charakteristischen Eigenschaften je nach der Dichte und Verteilung der negativen Ladungen. Vorzugsweise wird erfindungsgemäß ein schichtförmiges Silicat verwendet, bei dem eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å) auf der Schichtoberfläche besetzt.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial besteht aus einem von Polyamidharz abweichendem Harz und einem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigem Silicat. Der Anteil des schichtförmigen Silicats im Harz soll vorzugsweise 0,05 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes betragen. Bei einem Anteil von weniger als 0,05 Gewichtsteilen liegt keine ausreichende Menge an schichtförmigem Silicat zur Bildung der gewünschten Verstärkungswirkung vor. Übersteigt dieser Anteil andererseits 150 Gewichtsteile, so handelt es sich beim gebildeten Produkt um ein bloßes Pulver einer fein verteilten Zwischenschichtmasse, die aufgrund ihres übermäßig geringen Harzanteils nicht verformt werden kann.

Wird Kautschuk als Harz verwendet, soll das Verbundmaterial vorzugsweise aus einem Komplex und einem festen Kautschuk bestehen. Der Komplex ist aus einem flüssigen Kautschuk mit positiv geladenen Gruppen und einem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt, wobei der Zwischenschichtabstand mehr als 3,0 nm (30 Å) beträgt. Ferner soll der Komplex vorzugsweise eine solche Struktur aufweisen, daß der flüssige Kautschuk im festen Kautschuk gelöst ist. Diese Struktur ist dafür verantwortlich, daß das Verbundmaterial in bezug auf mechanische Eigenschaften, Ölbeständigkeit, Ermüdungsbeständigkeit und Verarbeitbarkeit überlegen ist. Diese ausgeprägten Wirkungen sind auf folgende Tatsachen zurückzuführen.

Das schichtförmige Silicat ist gleichmäßig in der Kautschukkomponente dispergiert, da es direkt über ionische Bindungen mit dem flüssigen Kautschuk, der positiv geladene Gruppen aufweist, verbunden ist und der flüssige Kautschuk mit dem festen Kautschuk in hohem Maße mischbar ist. Ferner ist im Fall von vulkanisiertem Kautschuk das schichtförmige Silicat direkt mit der von der Kautschukkomponente gebildeten Kautschuk-Netzwerkkette verbunden, so daß das schichtförmige Silicat in starkem Umfang die Molekülbewegung der Kautschuk-Netzwerkketten in der Nähe (in der Größenordnung von Nanometern) der Zwischenfläche einschränkt. Dies trägt zu den verbesserten mechanischen Eigenschaften und zur verbesserten Beständigkeit gegen Quellung durch Lösungsmittel und Öl bei.

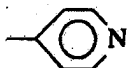
Die Tatsache, daß das schichtförmige Silicat gleichmäßig in der Kautschukkomponente dispergiert ist, führt zu einer verstärkten Belastung und einer hohen Spannung der Kautschukkomponente. Unter derartigen Bedingungen schränkt das schichtförmige Silicat die Expansion und Kontraktion des Kautschuks über einen im Vergleich zu kugelförmigen Füllstoffen, wie Ruß, größeren Bereich hinweg ein.

Die gute Mischbarkeit des festen Kautschuks mit dem Komplex, der aus dem schichtförmigen Silicat und dem flüssigen Kautschuk zusammengesetzt ist, führt zu einer geringen Viskosität und einer guten Verarbeitbarkeit zum Verarbeitungszeitpunkt. Dies stellt einen Vorteil gegenüber einem mit Ruß gefüllten System dar, bei dem sich die Viskosität zum Verarbeitungszeitpunkt erhöht. Ferner ist das direkt mit dem flüssigen Kautschuk verbundene schichtförmige Silicat leicht beweglich, was zur Dispergierbarkeit des schichtförmigen Silicats beiträgt.

Die flüssige Kautschukkomponente wirkt auch als nicht extrahierbarer Weichmacher, der im Gegensatz zu niedermolekularen Weichmachern, wie Dioctylphthalat (DOP), die durch Öl und Benzin extrahiert werden, zu einer Beibehaltung der Niedertemperatureigenschaften des Verbundmaterials beiträgt. Außerdem erhöht flüssiger Kautschuk den Hystereseverlust (Energieverlust) bei wiederholter Deformation und verbessert die Ermüdungsbeständigkeit in Zusammenwirken mit der durch die Füllung mit schichtförmigen Silicat erzielten Dämpfungswirkung. Mit anderen Worten, die flüssige Kautschukkomponente wirkt als Verarbeitungshilfsmittel, wenn der Kautschuk noch nicht vulkanisiert ist, und dient auch als reaktiver Weichmacher, der bei der Vulkanisation des Kautschuks eine Covulkanisation erfährt.

Das kautschukhaltige Verbundmaterial (als Kautschukmasse bezeichnet) ist so beschaffen, daß das schichtförmige Silicat gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert ist. Diese Struktur wird gebildet, indem das schichtförmige Silicat in Molekülform im flüssigen Kautschuk dispergiert wird und der flüssige Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk in Lösung gebracht wird. Alle Versuche zum gleichmäßigen Dispergieren des schichtförmigen Silicats im festen Kautschuk sind aufgrund der geringen Mischbarkeit der beiden Komponenten erfolglos. Somit läßt sich die vorerwähnte Struktur nicht auf umgekehrte Weise erhalten.

Der erfindungsgemäß verwendete flüssige Kautschuk weist eine positiv geladene Gruppe auf. Diese positiv geladene Gruppe kann in der Hauptkette oder Nebenkette des flüssigen Kautschuks oder an deren terminalem Ende vorliegen. Der flüssige Kautschuk kann eine oder mehrere positiv geladene Gruppen in einem Molekül aufweisen. Beispiele für derartige flüssige Kautschuksorten sind solche, die in der Hauptkette oder in einem Teil davon Polybutadien oder ein modifiziertes Polybutadienprodukt enthalten und ferner im Molekül ein Oniumsalz der Formel  $-M^+R^1R^2R^3$  enthalten, wobei M die Bedeutung N, S, P oder



hat und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkylreste, Arylreste oder Allylreste bedeuten, die gleich oder unterschiedlich sein können. Es können einer oder mehrere flüssige Kautschuksorten verwendet werden. Die Covulkanisation des flüssigen Kautschuks und des festen Kautschuks hängt weitgehend

50 50 50 50

vom Molekulargewicht des flüssigen Kautschuks ab. Für eine gute Covulkanisation soll der flüssige Kautschuk vorzugsweise ein Molekulargewicht von mehr als 1000 aufweisen.

Der aus dem schichtförmigen Silicat und dem flüssigen Kautschuk gebildete Komplex ist, wie bereits erwähnt, aus dem flüssigen Kautschuk und dem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt. Die Dispersion des in Molekülform vorliegenden schichtförmigen Silicats verursacht eine ionische Bindung zwischen dem flüssigen Kautschuk und dem schichtförmigen Silicat. Diese ionische Bildung bewirkt die vernetzte Struktur des flüssigen Kautschuks. Mit anderen Worten, die einzelnen Schichten des Silicats sind vollständig voneinander durch eine Kraft getrennt, die größer als die Bindungskraft (z. B. van der Waalsche Kräfte und elektrostatische Anziehungskräfte) zwischen den Schichten ist. Außerdem ist die negative Ladung auf dem Silicat mit der positiven Ladung (Oniumionen) im flüssigen Kautschuk durch ionische Bindungen verbunden.

Das schichtförmige Silicat im Komplex soll einen Zwischenschichtabstand von mehr als 3,0 nm (30 Å) aufweisen. Bei einem Zwischenschichtabstand von weniger als 3,0 nm (30 Å) kommt es nicht zu einer gleichmäßigen Dispersion im festen Kautschuk.

Der feste Kautschuk soll vorzugsweise ein Molekulargewicht von mehr als 10 000 aufweisen, so daß er in Masse vulkanisiert werden kann.

Der aus dem schichtförmigen Silicat und dem flüssigen Kautschuk gebildete Komplex soll mit dem festen Kautschuk in einem Verhältnis von 1 bis 100 Gewichtsteilen (des erstgenannten Produkts) pro 100 Gewichtsteile (des letztgenannten Produkts) compoundingiert werden. Beträgt der Anteil des Komplexes weniger als 1 Gewichtsprozent, so ruft das schichtförmige Silicat nur eine geringe Verstärkungswirkung auf die den festen und den flüssigen Kautschuk enthaltende Kautschukphase hervor. Bei einer Menge von mehr als 100 Gewichtsteilen ist der Anteil des flüssigen Kautschuks in der Kautschukphase so hoch, daß er die typischen Eigenschaften (Ölbeständigkeit und Wärmebeständigkeit) des festen Kautschuks beeinträchtigt.

Der Kautschukmasse kann je nach Bedarf Ruß einverleibt werden, um die Verstärkungswirkung durch das schichtförmige Silicat zu erhöhen. Beispiele für Ruß sind SAF (N110), ISAF (N220), HAF (N330), FEF (N550), GPF (N660) und SRF (N770) (ASTM-Bezeichnungen in Klammern). Ruß soll in Mengen von 0 bis 100 Gewichtsteilen und vorzugsweise 0 bis 70 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des festen Kautschuks zugesetzt werden. Bei einer Menge über 100 Gewichtsteilen weist die gebildete Kautschukmasse eine derart hohe Viskosität auf, daß die Verbesserung der Verarbeitbarkeit (Viskositätssenkung) durch den Komplex weniger stark ausgeprägt ist.

Der Anteil des schichtförmigen Silicats im Komplex soll vorzugsweise 20 bis 1000 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des flüssigen Kautschuks betragen. Bei einem Anteil von weniger als 20 Gewichtsteilen ruft das schichtförmige Silicat nur eine geringfügige Verstärkungswirkung auf die Kautschukkomponente beim Vermischen mit dem festen Kautschuk hervor. Bei einem Anteil von mehr als 1000 Gewichtsteilen verbleibt ein großer Teil des schichtförmigen Silicats ohne Bindung mit dem flüssigen Kautschuk und das schichtförmige Silicat wird aufgrund von Koagulation nicht gleichmäßig dispergiert.

Die Kautschukmasse ist dadurch charakterisiert, daß der flüssige Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk in Lösung gebracht ist. Mit anderen Worten, die flüssige Kautschukkomponente im Komplex weist eine gute Mischbarkeit mit dem festen Kautschuk auf. Die Molekülketten sind untereinander mischbar, wobei die Größe im Bereich von 10 nm oder darunter liegt. Somit wird eine gleichmäßige Kautschukphase gebildet.

Der feste Kautschuk umfaßt natürlichen Kautschuk, synthetischen Kautschuk, thermoplastische Elastomere und Gemische davon. Beispiele für synthetischen Kautschuk sind Isoprenkautschuk, Chloroprenkautschuk, Styrolkautschuk, Nitrilkautschuk, Äthylen-Propylen-Kautschuk, Butadienkautschuk, Butylkautschuk, Epichlorhydrinkautschuk, Acrylkautschuk, Urethankautschuk, Fluorkautschuk, Siliconkautschuk, Äthylen-Vinylacetat-Kautschuk, Hypolan und chloriertes Polyäthylen. Beispiele für thermoplastische Elastomere sind 1,2-Polybutadien, Styrol-Butadien-Blockcopolymerisate und Styrol-Isopren-Blockcopolymerisate. Sie können allein oder in Kombination untereinander verwendet werden. Ein Dienkautschuk wird für die verbesserte Covulkanisation mit dem flüssigen Kautschuk in der Kautschukmasse bevorzugt.

Der Kautschukmasse können neben Ruß auch ein Säureakzeptor und Antioxidationsmittel sowie weitere üblicherweise verwendete Additive je nach Bedarf einverleibt werden. Diese Kautschukmasse kann mit Schwefel, Peroxid und dergl., die für festen Kautschuk gebräuchliche Vulkanisationsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger darstellen, vulkanisiert werden. Ferner kann die Vulkanisation unter Verwendung beliebiger Vulkanisationsverformungsvorrichtungen durchgeführt werden.

Wie vorstehend erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verbundmaterial aus einem Harz und einem schichtförmigen Silicat als schichtförmigen Tonmineral, das in Molekülform im Harz dispergiert ist, zusammengesetzt. Das Harz weist aufgrund einer starken Wechselwirkung (z. B. einer ionischen Bindung) zwischen dem Harz und den Silicatschichten eine vernetzte Struktur auf. Mit anderen Worten, die einzelnen Schichten des Silicats sind durch eine Kraft, die höher als die Bindungsfestigkeit (z. B. van der Waalsche Kräfte und elektrostatische Anziehungskräfte) zwischen den Schichten ist, voneinander getrennt. Außerdem besteht eine Verbindung zwischen den negativen Ladungen des Silicats zu den positiven Ladungen (Oniumionen) im Harz durch ionische Bindung.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial wird gemäß dem nachstehend erläuterten Verfahren hergestellt. Zunächst wird ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Austauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalenten pro 100 g in einer Ionenaustauschstufe dem Ionenaustausch mit einem Oniumsalz unterworfen. In dieser Stufe werden die austauschbaren anorganischen Ionen im Tonmineral mit den organischen Oniumionen ausgetauscht.

Die Ionenaustauschstufe kann erreicht werden, indem man ein Tonmineral und ein Oniumsalz gleichmäßig in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem Lösungsmittel unter Verwendung eines Mischers vermischt. Das durch die Mischstufe erhaltene Gemisch kann direkt als solches (mit einem Gehalt an Wasser oder dem Gemisch aus Wasser und dem Lösungsmittel) in der nachfolgenden Stufe eingesetzt werden oder es kann von

dem Wasser oder dem Gemisch aus Wasser und dem Lösungsmittel befreit werden, indem man filtriert, anschließend mehrmals mit reinem Wasser wäscht, um nicht-umgesetztes Oniumsalz zu entfernen, und schließlich gefriertrocknet.

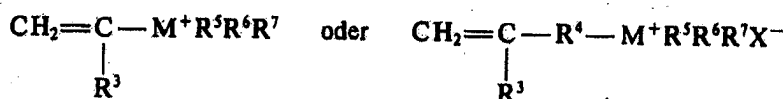
Das Tonmineral weist eine Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g auf. Mit anderen Worten, es besitzt eine große Kontaktfläche für das umzusetzende Monomer. Beispiele für Tonmineralien sind Smektittonmineralien (wie Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit und Stevensit), sowie Vermiculit und Halloysit. Es kann sich entweder um natürliche oder um synthetische Mineralien handeln. Das Tonmineral muß, wie bereits erwähnt, eine Ionenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g aufweisen. Bei einer über der Obergrenze liegenden Kapazität liefert das Tonmineral aufgrund einer übermäßig starken Zwischenschicht-Bindungskraft nicht das gewünschte Verbundmaterial. Bei einer unterhalb der Untergrenze liegenden Kapazität liefert das Tonmineral aufgrund eines unzureichenden Ionenaustausches mit den organischen Oniumionen nicht das gewünschte Verbundmaterial. Vorzugsweise wird das Tonmineral vorher zu Teilchen der gewünschten Form und Größe mittels eines Mischers, einer Kugelmühle, einer Vibrationsmühle, einer Stiftmühle, einer Strahlmühle oder dergl. zerkleinert.

Die Oniumionen erweitern den Zwischenschichtabstand des Tonminerals durch Ionenaustausch mit anorganischen Ionen im Tonmineral. Sie gestatten es auch, daß das Tonmineral ein Polymer in den Zwischenschichtraum aufnimmt und die Schichten des Tonminerals und des Polymeren miteinander durch ionische Bindung verbindet. Das Oniumsalz weist vorzugsweise Molekülgerüste auf, die den Polymerisationsinitiator für das Harz, die Grundbestandteile für das Harz oder das Härtungsmittel zur Vernetzung oder Härtung des Harzes darstellen.

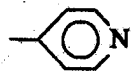
Beispiele für Oniumsalze sind Ammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Sie werden allein oder in Kombination untereinander verwendet. Beispiele für Oniumsalze mit einem Molekülgerüst, die den Polymerisationsinitiator darstellen, sind solche mit Carboxylgruppen, Aminogruppen oder Isocyanatgruppen. Bevorzugt sind Ammonium-12-aminododecanoat, Ammonium-14-aminotetradecanoat und Ammonium-16-aminohexadecanoat.

Beispiele für Oniumsalze mit einem Molekülgerüst, das die Grundbausteine für das Harz darstellt, sind Oniumsalze mit einer Phenolgruppe (für Phenolharze mit einer Epoxygruppe (für Epoxyharze) und mit einer Polybutadiengruppe (für Acrylnitril-Butadien-Kautschuk).

Beispiele für Oniumsalze mit einem Molekülgerüst, das ein Härtungsmittel darstellt, sind solche mit Aryl-, Allyl- oder Aminogruppen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Hexamethylenetetramin, Diamine und Ammoniumsalze mit einem Säureanhydridderivat im Molekül. Handelt es sich beim Harz um eine Polymermasse auf Vinylbasis, ist es wünschenswert, ein Oniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe der nachstehend angegebenen Formeln zu verwenden:



wobei  $\text{R}^3$  ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl- oder Allylrest bedeutet,  $\text{R}^4$  einen Alkylrest, z. B. einen Methylen- oder Äthylenrest, oder einen Arylenrest, z. B. einen Phenylrest bedeutet, wobei ggf. in der Hauptkette oder der Nebenkette eine Carbonylgruppe, Carboxylgruppe oder Thiocarbonylgruppe vorhanden sein kann,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkylreste, Arylreste oder Allylreste mit ggf. vorhandenen Substituentengruppen, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten, und M die Bedeutung N, S, P oder



hat.

Die vorerwähnten Oniumsalze werden allein oder in Kombination untereinander verwendet.

In der nächsten Stufe (Mischstufe) wird das Tonmineral, das der vorhergehenden Ionenaustauschstufe unterzogen worden ist, mit einem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes vermischt. Beim Monomeren und/oder Oligomeren handelt es sich um ein Rohmaterial, aus dem bei der Polymerisation ein Harz entsteht. Es stellt ein Grundmaterial für das Verbundmaterial dar.

Wenn es sich beim Harz um eine Polymermasse auf Vinylbasis handelt, ist das Monomer Äthylen, Propylen oder ein ähnliches Produkt mit einer Vinylgruppe. Beispiele für derartige Monomere sind Äthylen, Propylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Acrylsäure, Methacrylat, Äthylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Acrylamid, Methylacrylamid, Äthylacrylamid, n-Propylacrylamid, Isopropylacrylamid, Acrylnitril, Vinylalkohol, Norbornadien, N-Vinylcarbazol, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, 1-Buten, Isobuten, Vinylidencyanid, 4-Methylpenten-1, Vinylacetat, Vinylisobutyläther, Methylvinylketon, Phenylvinylketon, Methylvinyläther, Phenylvinyläther, Phenylvinylsulfid und Acrolein. Diese Monomeren können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Das Vermischen des Tonminerals mit dem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes wird auf mechanischem Wege mittels eines automatischen Mischers oder einer Vibrationsmühle durchgeführt. Bei der Mischstufe wird ein Gemisch erhalten, das aus dem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes und dem darin dispergierten vorerwähnten Tonmineral besteht.

Handelt es sich beim vorerwähnten Harz nicht um Kautschuk, so wird das in der vorangehenden Mischstufe



erhaltene Gemisch der anschließenden Stufe (Polymerisationsstufe) unterzogen, in der das Monomere und/oder Oligomere eines Harzes im Gemisch polymerisiert wird. Durch die Polymerisation erhält man das gewünschte Verbundmaterial. Handelt es sich beim vorerwähnten Harz um Kautschuk, so wird das in der vorangehenden Mischstufe erhaltene Gemisch der anschließenden Stufe (Knetstufe) unterworfen, in der das Gemisch mit festem Kautschuk unter Bildung des gewünschten Verbundmaterials verknetet wird.

Die Polymerisation in der Polymerisationsstufe kann mit dem Gemisch direkt oder nach Dispergieren des Gemisches in einem polaren Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispiele für derartige polare Lösungsmittel sind Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Glycerin, Toluol, Anilin, Benzol, Chloroform, N,N'-Dimethylformamid, Phenol, Tetrahydrofuran, Aceton, Propylencarbonat, Essigsäure, Methanol, Äthanol, Propanol, Methyläthylketon, Pyridin, Benzonitril, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Nitrobenzol und Nitromethan. Sie können allein oder in Kombination untereinander verwendet werden.

Die Polymerisation kann durchgeführt werden, indem man das Gemisch mit einem Polymerisationsinitiator versetzt oder das Gemisch mit Wärme oder Licht bestrahlt. Bei der Polymerisation kann es sich um eine radikalische Polymerisation, kationische Polymerisation, anionische Polymerisation, Koordinationspolymerisation oder Polykondensation handeln. Ein geeigneter Initiator wird je nach dem angewandten Polymerisationstyp eingesetzt.

Das Verkneten in der Knetstufe kann unter Verwendung eines Kneters oder einer Walze unter Erwärmen durchgeführt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Polymerisat mit Hilfe eines organischen Oniumsalzes, das vorher an die Schichten eines zum Kationenaustausch fähigen schichtförmigen Tonmineral gebunden worden ist, gebildet, wobei das Oniumsalz zu einem Molekül wird, das als Polymerisationsinitiator, als Polymerbaustein oder als Härter unter Vernetzung oder Härtung eines Polymeren dient. Somit verläuft der Polymerisationsbeginn, das terminale Polymerwachstum und die Vernetzung in den Schichtzwischenräumen des schichtförmigen Tonmineral wobei der Zwischenschichtabstand erweitert wird, was dazu führt, daß die Schichten des Tonmineral an das Polymer gebunden werden und man das gewünschte Verbundmaterial erhält, das aus dem Polymeren und dem darin gleichmäßig dispergierten Tonmineral besteht.

Das Verbundmaterial, das aus einem Komplex und festem Kautschuk zusammengesetzt ist, wobei der Komplex aus flüssigem Kautschuk mit einer positiv geladenen Gruppe und einem darin dispergierten schichtförmigen Silicat besteht, und eine solche Struktur aufweist, daß der flüssige Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk mischbar ist, läßt sich herstellen, indem man einen Komplex aus einem schichtförmigen Silicat und flüssigem Kautschuk bildet und anschließend den flüssigen Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk in Lösung bringt.

Der aus einem schichtförmigen Silicat und flüssigem Kautschuk gebildete Komplex kann auf folgende Weise hergestellt werden. Zunächst wird ein Tonmineral, bei dem es sich um ein schichtförmiges Silicat handelt, gleichmäßig in Wasser in einer Konzentration von weniger als 5 Gewichtsprozent dispergiert. Getrennt davon wird flüssiger Kautschuk mit einer positiv geladenen endständigen Gruppe in einem mit Wasser mischbaren polaren Lösungsmittel oder in einem Gemisch aus Wasser und dem polaren Lösungsmittel in einer Konzentration von weniger als 20 Gewichtsprozent dispergiert. Die Dispersionen werden unter heftigem Rühren unter Bildung einer homogenen Lösung vermischt. Das Mischungsverhältnis des schichtförmigen Silicats zum flüssigen Kautschuk soll vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 5, bezogen auf Trockenbasis, betragen. Der Komplex, der aus dem schichtförmigen Silicat und dem flüssigen Kautschuk besteht und im wasserhaltigen Lösungsmittelgemisch dispergiert ist, wird durch Vakuumfiltration oder Druckfiltration gewonnen, anschließend einer Vortrocknung bei 50 bis 100°C und schließlich einer Trocknung unter Vakuum bei 80 bis 150°C unterzogen.

Die Auflösung des flüssigen Kautschuks des Komplexes im festen Kautschuk kann erreicht werden, indem man den Komplex mit dem festen Kautschuk vermischt. Während des Mischens werden Ruß oder andere Additive zugesetzt. Somit erhält man das gewünschte Verbundmaterial, das als Harzbasis Kautschuk enthält.

Das auf die vorstehende Weise erhaltene Verbundmaterial kann direkt durch Spritzgießen oder Formpressen unter Erwärmen verformt oder mit einem anderen Polymeren in einem vorbestimmten Verhältnis vermischt werden. Es ist auch möglich, verformte Produkte herzustellen, indem man die vorerwähnte Polymerisationsreaktion in einer Form durchführt.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial erweist sich in bezug auf mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit als überlegen. Der Mechanismus, aufgrund dessen ein derartiges günstiges Verhalten erzielt wird, ist nicht vollkommen klar, es lassen sich jedoch folgende Überlegungen anstellen: Besonders charakteristisch für das erfindungsgemäße Verbundmaterial ist die Tatsache, daß die Molekülketten des Harzes über ionische Bindungen mit dem schichtförmigen Tonmineral vernetzt sind. Diese vernetzte Struktur macht das Verbundmaterial beständig gegen thermische und mechanische Deformation. Dies ist der Grund, warum das Verbundmaterial sich in bezug auf seine mechanische Festigkeit (z. B. Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul) und seine Wärmebeständigkeit (z. B. Erweichungspunkt und Festigkeit bei hohen Temperaturen) als überlegen erweist. Ferner enthält das Verbundmaterial die gleichmäßig dispergierte schichtförmige anorganische Substanz. Dies verleiht dem Verbundmaterial eine erhöhte Formbeständigkeit, Abriebfestigkeit, Oberflächengleitfähigkeit und Wasserfestigkeit. Das schichtförmige Silicat ist so dispergiert, daß die einzelnen dispergierten Schichten eine Dicke von 1,0 nm (10 Å) aufweisen, was in der Größenordnung der Molekülgröße liegt, und fest mit den Ketten der organischen Moleküle verbunden sind. Aus diesem Grund ist das Verbundmaterial trotz des vergleichbar großen Füllstoffanteils im Gegensatz zu herkömmlichen, mit einer anorganischen Substanz gefüllten Verbundmaterialien nicht spröde.

Die vorerwähnte besondere Struktur, die durch ionische Bindungen zwischen den Polymerketten und dem schichtförmigen Silicat zustande kommt, verstärkt die Verfilzung der Polymerketten im Hochtemperaturbereich. Dies ist der Grund für den hohen Elastizitätsmodul im kautschukartigen Zustand.



Die zwischen den Schichten des Silicats befindlichen Polymerketten werden gegen Wärmeübertragung und eine Ausbreitung von Rissen aufgrund einer Abschirmung durch die Silicatschicht geschützt. Daher ist das Verbundmaterial vorübergehend gegen plötzlich auftretende beträchtliche Wärmeeinwirkungen und Belastungen beständig.

Aufgrund der verbesserten mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen findet das erfindungsgemäße Verbundmaterial Anwendung für Kraftfahrzeug- und Flugzeugteile und als Baumaterial. Ferner ist es aufgrund der verbesserten Schmelzviskosität und Lösungsviskosität als Verdickungsmittel, Anstrichdispersion und Schmiermittel geeignet.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial zeichnet sich durch überlegene Wasserfestigkeit und chemische Beständigkeit aus.

Wie bereits erwähnt, läßt sich das erfindungsgemäße Verbundmaterial mit verbesserter Verstärkungswirkung durch die Ionenaustauschstufe, Mischstufe und Polymerisationsstufe oder Knetstufe herstellen. Beim Herstellungsverfahren ist keine Nachbehandlung, z. B. Erwärmen und Schmelzen, zur Erhöhung der Festigkeit nach der Polymerisation oder nach dem Verkneten erforderlich. Dies erhöht die Wirtschaftlichkeit und den Wirkungsgrad des Verfahrens.

Das erfindungsgemäß erhaltene Verbundmaterial zeichnet sich durch überlegene mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit aus.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nicht nur möglich, auf wirtschaftliche Weise und unter hohem Wirkungsgrad ein Verbundmaterial mit überlegenen Eigenschaften herzustellen, sondern es gelingt auch, einige Stufen, die bei der Herstellung herkömmlicher Verbundmaterialien zur Anwendung kommen, zu eliminieren. Mit anderen Worten, es ist möglich, die Stufen der Oberflächenbehandlung und des Mischens der Mineralien zu eliminieren, da diese Maßnahmen in der Polymerisationsstufe oder in der Knetstufe durchgeführt werden können. Ferner ist es möglich, die Stufen der Zerkleinerung und des Mischens des Tonminerals zu vereinfachen, da die Schichten des Tonminerals unter Mitwirkung einer chemischen Reaktion dispergiert werden. Dadurch entfällt die Möglichkeit, daß das Längenverhältnis des Tonminerals abnimmt. Nicht nur das fertige Verbundmaterial, sondern auch das aus dem Tonmineral und dem Monomeren und/oder dem Oligomeren eines Harzes zusammengesetzte Zwischenprodukt sind lager- oder transportfähig, da das Tonmineral des Monomer und/oder Oligomer sowie das Polymer nicht beeinträchtigt und eine überlegene Lagerstabilität aufweist.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Für den Ionenaustausch wird ein Tonmineral (Kunipia F, hochreines Montmorillonit vom Na-Typ mit einer Schichtdicke von 0,96 nm (9,6 Å), Produkt der Kunimine Kogyo Co., Ltd.) in Wasser mit einem Ammoniumsalz mit terminalen Vinylgruppen der nachstehend angegebenen Formel vermischt:



5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterworfenen Tonminerals werden in N,N'-Dimethylformamid dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat (MMA) (als Monomer einer Polymermasse auf Vinylbasis), 0,5 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat (als radikalischer Polymerisationsinitiator) und 10 Gewichtsteilen Wasser versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 5 Stunden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Die gebildete viskose Flüssigkeit wird soweit als möglich von Dimethylformamid befreit und zur erneuten Fällung von Polymethylmethacrylat tropfenweise zu Methanol gegeben.

Das erhaltene Produkt erweist sich bei der IR-, NMR- und Elementaranalyse als ein Verbundmaterial, das aus Polymethylmethacrylat und 5,7 Prozent darin dispergiertem Montmorillonit besteht. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die einzelnen Schichten des Montmorillonits gleichmäßig im Polymeren dispergiert sind. Ferner wird für das Polymere durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) von  $9,15 \times 10^4$  und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) von  $3,80 \times 10^5$  gefunden. Das Verbundmaterial besitzt eine Schmelzviskosität von 2300 Pas (bei 220°C und einer Schergeschwindigkeit von  $370 \text{ s}^{-1}$ ). Das Verbundmaterial eignet sich zum Spritzgießen. Das verformte Produkt behält seine Form im Temperaturbereich von der Glasumwandlungstemperatur ( $T_g$ ) bis 250°C. Das verformte Produkt ergibt bei viskoelastischen Tests ein Modul von 5,68 GPa (0°C).

#### Vergleichsbeispiel 1

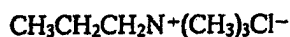
Polymethylmethacrylat wird gemäß Beispiel 1 durch Polymerisation von Methylmethacrylat gebildet, mit der Abänderung, daß kein Tonmineral verwendet wird. Das erhaltene Polymer ergibt bei der Gelpermeationschromatographie ein Molekulargewicht  $M_n = 3,11 \times 10^4$  und  $M_w = 7,74 \times 10^4$ . Ferner besitzt das Polymer eine Schmelzviskosität von 340 Pas (bei 220°C und einer Schergeschwindigkeit von  $370 \text{ s}^{-1}$ ). Beim Spritzgießen ergibt das Polymer ein verformtes Produkt, das bei 150°C zu einer viskosen Flüssigkeit wird. Das verformte Produkt ergibt bei gemäß Beispiel 1 durchgeführten viskoelastischen Tests ein Modul von 4,57 GPa.

## Vergleichsbeispiel 2

5 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ (gleiches Produkt wie in Beispiel 1) werden in Wasser dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 0,5 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 5 Stunden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Beim gebildeten Produkt handelt es sich um ein reines Gemisch, in dem das Methylmethacrylat nicht umgesetzt ist.

## Vergleichsbeispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wird ein Verbundmaterial hergestellt, mit der Abänderung, daß das Oniumsalz durch eine Verbindung der Formel



ersetzt wird.

Das erhaltene Verbundmaterial zeigt ein Molekulargewicht  $M_n = 1,21 \times 10^4$  und  $M_w = 7,68 \times 10^4$ . Das aus dem Verbundmaterial hergestellte verformte Produkt zeigt ein Modul von 4,48 GPa.

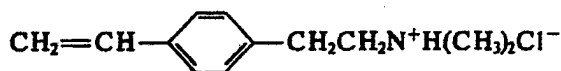
## Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 wird ein Verbundmaterial hergestellt, mit der Abänderung, daß das Monomer durch Isopren ersetzt wird.

Das erhaltene Verbundmaterial ist aus Polyisopren und 5,6 Prozent an darin dispergiertem Montmorillonit zusammengesetzt, wie durch IR-, NMR- und Elementaranalyse festgestellt wird. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die einzelnen Schichten des Montmorillonits gleichmäßig im Polymeren dispergiert sind.

## Beispiel 3

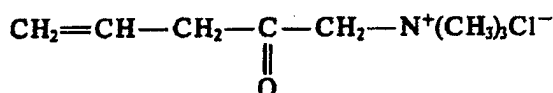
Ein Verbundmaterial wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Abänderung, daß das Monomer durch Styrol und das Ammoniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe durch eine Verbindung der nachstehend angegebenen Formel ersetzt wird:



Das erhaltene Verbundmaterial ist aus Polystyrol und 5,3 Prozent an darin dispergiertem Montmorillonit zusammengesetzt, wie sich durch IR-, NMR- und Elementaranalyse ergibt. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die einzelnen Schichten von Montmorillonit gleichmäßig im Polymeren dispergiert sind. Das durch Spritzgießen des Verbundmaterials erhaltene verformte Produkt zeigt bei viskoelastischen Tests ein Modul von 5,3 GPa.

## Beispiel 4

Der Ionenaustauschvorgang für Montmorillonit wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß das Ammoniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe durch ein Produkt der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel ersetzt wird:



5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterworfenen Montmorillonits werden in Äthylchlorid dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen  $\alpha$ -Methylstyrol (als Monomer) versetzt und anschließend auf -130°C gekühlt. Die gekühlte Dispersion wird mit einer Lösung von 0,5 Gewichtsteilen wasserfreiem Aluminiumchlorid (als kationischer Polymerisationsinitiator) in 50 Gewichtsteilen Äthylchlorid versetzt und anschließend 1 Stunde gerührt. Man erhält ein Verbundmaterial.

Das erhaltene Verbundmaterial ist aus Poly- $\alpha$ -methylstyrol und 5,1 Gewichtsprozent darin dispergiertem Montmorillonit zusammengesetzt, wie sich durch IR-, NMR- und Elementaranalyse ergibt. Das aus dem Verbundmaterial erhaltene verformte Produkt zeigt bei viskoelastischen Tests ein Modul von 5,0 GPa.

## Beispiel 5

Das Ionenaustauschverfahren wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß Saponit (mit einer Schichtdicke von 1,00 nm (10,0 Å) als Tonmineral verwendet wird und das Ammoniumsalz mit einer

terminalen Vinylgruppe durch das Salz der nachstehend angegebenen Formel ersetzt wird:



5 Gewichtsteile von dem Ionenaustausch unterzogenes Saponit werden in Dimethylformamid dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Acrylnitril (als Monomer) versetzt und anschließend auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt. Die gekühlte Dispersion wird mit 20 Gewichtsteilen gesättigter Lösung von wasserfreiem Natriumcyanid (als anionischer Polymerisationsinitiator) in Dimethylformamid versetzt und anschließend 1 Stunde gerührt. Man erhält ein Verbundmaterial.

Das gebildete Verbundmaterial besteht aus Polyacrylnitril und 5,3 Prozent darin dispergiertem Saponit, wie durch IR-, NMR- und Elementaranalyse festgestellt wird.

#### Beispiel 6

Für den Ionenaustausch wird ein Tonmineral (Kunipia F, Kunimine Kogyo Co., Ltd.) in Wasser mit einem Oniumsalz der nachstehend angegebenen Formel vermischt:



5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterzogenen Tonminerals werden in N,N'-Dimethylformamid dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Epikote 828 (Epoxyharz mit einem Molekulargewicht von 380, Shell Chemical Co., Ltd.) als Oligomer eines hitzehärtenden Harzes versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 2 Stunden unter Rühren auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Das gebildete Produkt wird von N,N'-Dimethylformamid befreit. Beim Trocknen erhält man ein aus einem Epoxyharz und Montmorillonit bestehendes Verbundmaterial.

Durch IR-, NMR- und Elementaranalyse wird festgestellt, daß das Verbundmaterial aus Epoxyharz und 5,3 Prozent darin dispergiertem Montmorillonit besteht. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials zeigt, daß der d-Wert (001) von Montmorillonit von 0,96 nm (9,6 Å) auf 5,0 nm (50 Å) angestiegen ist. Dies läßt darauf schließen, daß die Schichten des Tonminerals im Epoxyharz dispergiert sind.

100 Gewichtsteile dieses Verbundmaterials werden mit 30 Gewichtsteilen Diaminodiphenylsulfon vermischt. Das Gemisch wird bei  $200^\circ\text{C}$  zu einem plattenförmigen Produkt verpreßt. Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt sich, daß das verformte Produkt keinen Peak aufweist, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten vollkommen gleichmäßig dispergiert sind. Dies wird auch durch Betrachtung mit einem Transmissionselektronenmikroskop bestätigt. Das verformte Produkt weist eine Formbeständigkeit von  $207^\circ\text{C}$  und eine Izod-Schlagzähigkeit von 1,08 J/m auf.

Für Vergleichszwecke werden 100 Gewichtsteile Epikote 828 gründlich mit 30 Gewichtsteilen Diaminodiphenylsulfon vermischt. Das erhaltene Gemisch wird bei  $200^\circ\text{C}$  verpreßt. Das verformte Produkt weist eine Formbeständigkeit von  $193^\circ\text{C}$  und eine Izod-Schlagzähigkeit von 0,91 J/m auf.

#### Beispiel 7

Ein Verbundmaterial wird aus 5 Gewichtsteilen Montmorillonit, daß gemäß Beispiel 6 dem Ionenaustausch unterzogen worden ist, 70 Gewichtsteilen Epichlorhydrin (als Monomer eines hitzehärtenden Harzes), 30 Gewichtsteilen Bisphenol A und 30 Gewichtsteilen 40prozentiger wäßriger NaOH-Lösung hergestellt. Die Komponenten werden 3 Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie zeigt das Verbundmaterial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im Verbundmaterial dispergiert sind.

100 Gewichtsteile des Verbundmaterials werden mit 30 Gewichtsteilen Diaminodiphenylsulfon gemäß Beispiel 6 vermischt. Das erhaltene Gemisch wird bei  $200^\circ\text{C}$  verformt. Das verformte Produkt weist eine Formbeständigkeit von  $208^\circ\text{C}$  und eine Izod-Schlagzähigkeit von 1,08 J/m auf.

#### Beispiel 8

Zum Ionenaustausch werden 100 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ mit 20 Gewichtsteilen Hydrochlorid von 4-Dimethylamino-1-butanol der Formel



in Wasser vermischt. 5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterzogenen Montmorillonits werden mit 35 Gewichtsteilen 1,4-Butandiol und 70 Gewichtsteilen Toluol-2,4-diisocyanat bei  $60^\circ\text{C}$  in Toluol vermischt. Die Reaktion wird durch 0,5 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat beschleunigt. Nach 3stündiger Umsetzung wird die Reaktionsflüssigkeit in Wasser getropft. Man erhält ein Verbundmaterial aus Polyurethan und Montmorillonit.

Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt das Verbundmaterial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im Polyurethan dispergiert sind.

#### Beispiel 9

Für den Ionenaustausch werden 100 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ mit 20 Gewichtsteilen 4-Ami-

nostyrol-hydrochlorid in Wasser vermischt. In einem getrennten Reaktionsgefäß werden 60 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid mit 40 Gewichtsteilen Äthylenglykol vermischt. Anschließend wird 30 Minuten bei 80°C gerührt. Die Umsetzung wird 2 Stunden bei 190°C durchgeführt. Nach Kühlen auf 100°C werden 100 Gewichtsteile des Gemisches mit 5 Gewichtsteilen Montmorillonit, das dem Ionenaustausch unterzogen worden ist, und mit 25 Gewichtsteilen Styrol vermischt. Anschließend wird gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit 1 Gewichtsteil Benzoylperoxid vermischt. Nach Rühren erhält man ein verformtes Produkt. Nach 2stündigem Stehenlassen erhält man ein hartes, zähes Verbundmaterial.

Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie zeigt das Verbundmaterial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten im Polyesterharz gleichmäßig dispergiert sind. Das Verbundmaterial weist eine Formbeständigkeit von 187°C und eine Rockwell-Härte von 115 auf.

#### Beispiel 10

Für den Ionenaustausch werden 100 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ mit 20 Gewichtsteilen 4-Aminophenol-hydrochlorid in Wasser vermischt. 5 Gewichtsteile Montmorillonit, die dem Ionenaustausch unterzogen worden sind, werden mit 60 Gewichtsteilen Phenol, 40 Gewichtsteilen 37prozentiger wäßriger Formaldehydlösung und 1 Gewichtsteil Oxalsäuredihydrat versetzt. Sodann wird gerührt und 1 Stunde unter Rückfluß erwärmt. Man erhält ein aus Novolakharz und Montmorillonit bestehendes Verbundmaterial. Dieses Verbundmaterial wird mit 10 Gewichtsteilen Hexamethylentetramin, 2 Gewichtsteilen Magnesiumoxid und 1 Gewichtsteil Magnesiumstearat versetzt und anschließend gleichmäßig vermischt. Das erhaltene Gemisch wird 5 Minuten bei 160°C verpreßt. Man erhält ein aus Phenolharz und Montmorillonit bestehendes Verbundmaterial. Dieses Verbundmaterial weist eine Formbeständigkeit von 210°C und ein Zugfestigkeitsmodul von 7,2 kg/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur auf.

Für Vergleichszwecke wird auf die vorstehend beschriebene Weise ein Verbundmaterial hergestellt, mit der Abänderung, daß Montmorillonit vom Na-Typ, der keinem Ionenaustausch unterzogen worden ist, verwendet wird. Das erhaltene Verbundmaterial weist eine Formbeständigkeit von 205°C und ein Zugfestigkeitsmodul von 6,5 kg/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur auf.

#### Beispiel 11

In ein Polymerisationsgefäß werden 82,8 g Dimethylterephthalat, 63,0 g Äthylenglykol, 0,05 g Calciumacetat und 0,012 g Antimontrioxid gegeben. Das Reaktionssystem wird mit 25,0 g 12-Montmorillonit mit einem Gehalt an 22,3 g Wasser versetzt. Die Reaktanten werden 2 Stunden unter einem Stickstoffstrom bei 197°C gerührt. Sodann werden die Reaktanten 20 Minuten bei 220°C belassen und sodann 1 Stunde bei 280°C miteinander umgesetzt. Während der Umsetzung werden Wasser, Methanol und Äthylenglykol durch Destillation entfernt. Das Reaktionsgefäß wird sodann auf 0,1 mmHg evakuiert. Dieses Vakuum wird beibehalten, bis kein Äthylenglykol mehr abdestilliert.

Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt das gebildete Verbundmaterial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im Verbundmaterial dispergiert sind. Bei der Elementaranalyse ergibt sich, daß das Produkt 6,2 Prozent Montmorillonit enthält.

Dieses Verbundmaterial wird durch Extrudieren zu einer 12µm dicken Folie verformt. Die Folie weist eine Zugfestigkeit von 94,1 MPa auf. Nach biaxialer Orientierung weist die Folie eine Zugfestigkeit von 275 MPa auf.

Zu Vergleichszwecken wird ein handelsüblicher Polyester zu einer Folie der gleichen Abmessungen verformt. Diese Folie weist eine Zugfestigkeit von 64,0 MPa und nach biaxialer Orientierung eine Zugfestigkeit von 220 MPa auf.

#### Beispiel 12

In diesem und den folgenden Beispielen 13 bis 15 werden Verbundmaterialien unter Verwendung von Kautschuk als Harz hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften werden gemäß den nachstehend angegebenen Testverfahren gemessen.

##### (A) Zugtest:

Angegeben als Spannung bei 100prozentiger Dehnung, gemessen gemäß JIS K-6301. Der Hystereseverlust (%) wird aus  $H/W$  erhalten, wobei  $H$  den Verlust der Dehnungsenergie und  $W$  die zugeführte Dehnungsenergie bei wiederholter Deformation in einem Gleichgewichtszustand unter der Bedingung von 50prozentiger dynamischer Dehnung bedeutet.

##### (B) Dynamischer Viskoelastizitätstest:

Ein Prüfkörper von 2 mm Dicke, 5 mm Breite und 25 mm Länge wird bei 25 und 100°C auf den Lagermodul ( $E'$ ) und die Peaktemperatur des mechanischen Verlustes ( $\tan \delta$ ) unter Verwendung eines viskoelastischen Spektrometers, Modell VEF-S, Iwamoto Seisakusho Co., Ltd., bei einer Frequenz von 10 Hz und einer dynamischen Dehnung von 0,04 Prozent geprüft.

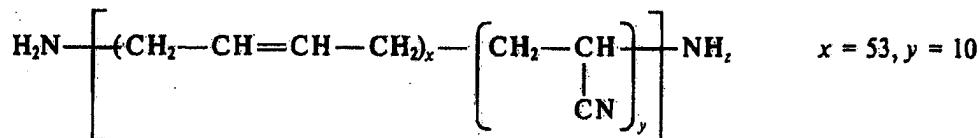
##### (C) Quelltest:

Ein scheibenartiger Prüfkörper von 2 mm Dicke und 19 mm Durchmesser wird in Benzol (Reagentienqualität) getaucht. Die Gleichgewichtsquellung wird nach 72 Stunden gemessen. Die Quellung wird als der reziproke Volumenanteil ( $V$ ) des Kautschuks unter Ausschluß von Füllstoff in bezug auf das Lösungsmittel,

das in den Kautschuk eingedrungen ist, definiert, d. h. als  $1/V_r$ . Es besteht eine durch die Gleichung  $V_r + V_s = 1$  ausgedrückte Beziehung zwischen dem Volumenanteil des Kautschuks ( $V_r$ ) und dem Volumenanteil des Lösungsmittels ( $V_s$ ).

(D) Mooney-Viskositätstest für unvulkanisiertes Verbundmaterial:  
Durchführung gemäß JIS K-6300.

In einem aus 5,5 Liter Dimethylsulfoxid (DMSO) und 5,5 Liter Wasser bestehenden Lösungsmittelgemisch werden 800 g flüssiges Polybutadien (Produkt der Ube Industries, Ltd., Hycar ATBN 1300  $\times$  16", Molekulargewicht 3400, Gehalt an Acrylnitril (AN) 16,5 Prozent) der nachstehend angegebenen Formel dispergiert:



Die Dispersion wird mit 47,3 ml konzentrierter (35prozentiger) Salzsäure versetzt. Die Dispersion des flüssigen Polybutadiens wird zu einer Suspension von 385 g Montmorillonit vom Na-Typ, die unter Verwendung eines Propellermischers in 20 Liter Wasser dispergiert ist, gegeben. Beim Montmorillonit vom Na-Typ handelt es sich um Kunipia F, Kunimine Kogyo Co., Ltd., mit einer Silicatschichtdicke von 1,0 nm (10 Å), einer Silicatschichtgröße von 100 nm  $\times$  100 nm (1000 Å  $\times$  1000 Å) einer Schichtoberfläche von 1,00 nm<sup>2</sup> (100 Å<sup>2</sup>) pro negativer Ladung und einer Ionenaustauscherkapazität von 1,19 Milliäquivalent pro 100 g. Das Reaktionsprodukt wird filtriert und mit einer Filterpresse gewonnen, anschließend einer Vortrocknung bei 80°C und einer Vakuumtrocknung bei 100°C unterworfen. Man erhält einen Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien. Die Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_2$ ) des Komplexes wird durch Puls-NMR-Spektroskopie gemessen. Es wird eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2s}$ ) von etwa 10  $\mu$ s im Harzzustand (Glaszustand) und eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2L}$ ) von mehr als 1 ms im Kautschukzustand beobachtet, angegeben als molekulare Mobilität des Protons ( $^1\text{H}$ ) im flüssigen Polybutadien. Der Anteil der  $T_{2L}$ -Komponente, der dem Bereich entspricht, in dem die molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist, beträgt etwa 20 Prozent. Dies zeigt, daß eine starke Bindung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien besteht und etwa 20 Prozent der Kautschukmolekülkette in der Nähe der Oberfläche einer Beschränkung unterworfen sind. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Komplexes zeigt, daß die (001)-Ebene von Montmorillonit verschwunden ist und die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im flüssigen Polybutadien dispergiert sind. Ferner wird festgestellt, daß das Montmorillonit im Komplex einen Silicat-Zwischenschichtabstand von mehr als 8,0 nm (80 Å) aufweist.

Der Komplex wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend mit einer Hammermühle (Hosokawa Micron, Fitz Mill) in Teilchen von weniger als 3 mm Durchmesser bei einer Einspeisungsgeschwindigkeit von 500 g/min zerkleinert. Der zerkleinerte Komplex wird mit festem Kautschuk (Acrylnitril-Butadien-Copolymerisat kautschuk (NBR), mit einem Gehalt an 33 Prozent AN, Nipol 1042 der Nippon Zeon Co., Ltd.) gemäß der in Tabelle I angegebenen Formulierung vermischt. Die einzelnen Gemische werden mit 1,5 Gewichtsteilen Schwefel (als Vulkanisationsmittel), 1 Gewichtsteil Dibenzothiazyl-disulfid (als Vulkanisationsbeschleuniger), 3 Gewichtsteilen Zinkoxid (als Vulkanisationshilfsmittel) und 1 Gewichtsteil Stearinsäure versetzt. Das Gemisch wird bei 50°C mit einer 8-Zoll-Walzenmühle geknetet. Auf diese Weise erhält man Kautschukmassen (Proben 1 und 2). Die Menge des in den Proben 1 und 2 als Füllstoff verwendeten Montmorillonits beträgt 5 bzw. 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschukmasse.

Zu Vergleichszwecken werden die nachstehend angegebenen Proben C1 bis C4 gemäß den vorstehenden Angaben hergestellt (vgl. Tabelle I).

Probe C1:

Hergestellt aus reinem NBR ohne Komplex.

Probe C2:

Der Komplex wird durch ein Gemisch ersetzt, das durch einfaches mechanisches Mischen von Montmorillonit und flüssigem Butadien im Verhältnis 1 : 2 erhalten worden ist.

Probe C3:

Der Komplex wird durch Montmorillonit allein ersetzt.

Probe C4:

Der Komplex wird durch SRF-Ruß ersetzt.

Bei der Probe C2, die ein bloßes mechanisches Gemisch von Montmorillonit und flüssigem Butadien darstellt, ergibt die Röntgenbeugungsspektroskopie einen kaum variierenden Peak entsprechend der (100)-Ebene von Montmorillonit. Puls-NMR ergibt keine Daten, die dem Bereich des Kautschuks entsprechen, dessen molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist. Dies zeigt, daß nur eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien vorliegt. Beim mechanischen Gemisch handelt es sich um einen nicht zerkleinerungsfähigen Brei, bei dem das koagulierte Montmorillonit vom flüssigen Polybutadien eingeschlossen ist. Die Menge an Montmorillonit oder Ruß, die in den Proben C1 bis C4 als Füllstoffe zugesetzt sind, betragen 0, 10, 10 bzw. 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse. Die vorerwähnten 6 Proben werden in unvulkanisiertem und durch 15minütige Pressbehandlung bei 160°C vulkanisiertem Zustand auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht, z. B. werden sie dem Zugtest, dem dynamischen Viskoelastizitätstest, dem

Quelltest und dem Mooney-Test unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Aus Tabelle II ergibt sich, daß die Proben der erfindungsgemäßen Beispiele den Proben der Vergleichsbeispiele in den Zugeigenschaften, den dynamischen Viskoelastizitätseigenschaften und den Quelleigenschaften überlegen sind. Die Proben der erfindungsgemäßen Beispiele weisen eine Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf, die unter dem Wert der aus reinem Kautschuk hergestellten Probe C1 liegt. Dies zeigt, daß die flüssige Kautschukkomponente im festen Kautschuk gelöst ist und die Silicatschichten von Montmorillonit gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind.

Es ist auch darauf hinzuweisen, daß die Proben in den erfindungsgemäßen Beispielen den Proben der Vergleichsbeispiele (mit Ausnahme von Probe C2) in bezug auf Verformbarkeit und Verarbeitbarkeit aufgrund der geringen Mooney-Viskosität überlegen sind. (Im Fall der Probe C2 wirkt der flüssige Kautschuk, der zu einer Kombination mit Montmorillonit nicht fähig ist, selbst als Weichmacher und verringert die Mooney-Viskosität in erheblichem Umfang. Jedoch zeigt die Probe C2 bezüglich der übrigen Eigenschaften keine Vorteile.)

Tabelle I

Bestandteile (Gew.-Teile)	Proben Nr.		Vergleichsproben Nr.			
	1	2	C1	C2	C3	C4
NBR	90	80	100	100	100	100
Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien	15	30	—	—	—	—
Mechanisches Gemisch aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien	—	—	—	30	—	—
Montmorillonit	—	—	—	—	10	—
SRF-Ruß	—	—	—	—	—	20
Menge an Montmorillonit oder SRF-Ruß pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse	5	10	0	10	10	20

Tabelle II

Tests	Proben Nr.		Vergleichsproben Nr.			
	1	2	C1	C2	C3	C4
Spannung bei 100% Dehnung (MPa)	1,5	2,1	1,0	1,2	1,1	1,4
Hystereseverlust (%)	13	17	10	12	11	12
Lagermodul (MPa), bei 25°C	5,4	8,8	3,3	4,5	4,2	5,6
Lagermodul (MPa), bei 100°C	3,7	5,7	2,4	2,8	3,0	3,8
Peaktemp. des mechanischen Verlusts (°C)	-13	-13	-11	-13	-9	-11
Quellung in Benzol	4,22	4,10	4,86	4,87	4,67	4,36
Mooney-Viskosität (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	53	47	57	22	58	64

### Beispiel 13

Eine Kautschukmasse (Probe 3) wird gemäß Beispiel 12 hergestellt, indem man der Kautschukmasse (Probe 2 von Beispiel 12) SRF-Ruß gemäß der in Tabelle III angegebenen Formulierung einverleibt. Zu Vergleichszwecken wird eine Kautschukmasse (Probe C5) auf die gleiche Weise hergestellt, mit der Abänderung, daß der Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien nicht verwendet wird und SRF-Ruß gemäß der in Tabelle III angegebenen Formulierung zugesetzt wird.



Tabelle III

Bestandteile Nr. (Gew.-Teile)	Probe Nr. 3	Vergleichsprobe C5	5
NBR	80	100	
Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien	30	—	
SRF-Ruß	20	40	10
Menge an Montmorillonit oder SRF-Ruß pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse	30	40	

Die vorerwähnten beiden Proben werden sowohl in unvulkanisiertem Zustand als auch nach Vulkanisation durch 15minütige Preßbehandlung bei 160°C auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt. 15

Tabelle IV

Tests	Probe Nr. 3	Vergleichsproben Nr. C5	20
Spannung bei 100% Dehnung (MPa)	3,6	2,1	25
Hystereseverlust (%)	21	17	
Lagermodul (MPa) bei 25°C	15,1	8,9	
Lagermodul (MPa) bei 100°C	8,4	5,5	
Peaktemp. des mechanischen Verlusts (°C)	—13	—11	
Quellung in Benzol	4,00	4,01	30
Mooney-Viskosität (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	59	75	

Aus Tabelle IV geht hervor, daß die erfindungsgemäße Probe der Vergleichsprobe in bezug auf Zugeigenschaften, dynamische Viskoelastizitätseigenschaften und Quelleigenschaften überlegen ist. Die erfindungsgemäße Probe weist eine Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf, die niedriger ist als beim Vergleichsbeispiel. Dies zeigt, daß die Silicatschichten von Montmorillonit gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind. Es ist auch festzustellen, daß die erfindungsgemäße Probe der Vergleichsprobe in bezug auf Verformbarkeit und Verarbeitbarkeit überlegen ist, was auf die niedrigere Mooney-Viskosität zurückzuführen ist. 35

## Beispiel 14

Ein Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien wird gemäß Beispiel 12 unter anschließendem Zerkleinern hergestellt. Der zerkleinerte Komplex wird in festem Kautschuk (Chloroprenkautschuk (CR), Neoprene W, Showa Neoprene Co., Ltd.) gemäß der in Tabelle V angegebenen Formulierung hergestellt. Die Gemische werden jeweils mit 2 Gewichtsteilen Schwefel (als Vulkanisationsmittel), 1 Gewichtsteil 1,3-Diphenylguanidin und 1 Gewichtsteil Tetramethylthiurammonosulfid (als Vulkanisationsbeschleuniger), 5 Gewichtsteilen Zinkoxid (als Vulkanisationshilfsmittel) und 1,5 Gewichtsteilen Stearinsäure versetzt. Das Gemisch wird mit einer 8-Zoll-Walzenmühle bei 50°C geknetet. Man erhält eine Kautschukmasse mit einem Gehalt an Vulkanisationsmittel (Probe 4). 40

Zu Vergleichszwecken werden die nachstehend angegebenen Proben C6 bis C9 auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellt (vgl. Tabelle V). 45

Probe C6:

Die Herstellung erfolgt ohne den Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien. 50

Probe C7:

Der Komplex wird durch ein Gemisch, das durch einfaches mechanisches Mischen von Montmorillonit und flüssigem Polybutadien erhalten worden ist, hergestellt. 55

Probe C8:

Der Komplex wird durch Montmorillonit allein ersetzt. 60

Probe C9:

Der Komplex wird durch HRF-Ruß ersetzt. 65

Tabelle V

Bestandteile (Gew.-Teile)	Probe Nr. 4	Vergleichsproben Nr.			
		C6	C7	C8	C9
CR	80	100	80	100	100
Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien	30	—	—	—	—
Mechanisches Gemisch aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien	—	—	30	—	—
Montmorillonit	—	—	—	10	—
HAF-Ruß	—	—	—	—	40
Menge an Montmorillonit oder HAF-Ruß pro 100 Gewichtsteile Kautschukmasse	10	0	10	10	40

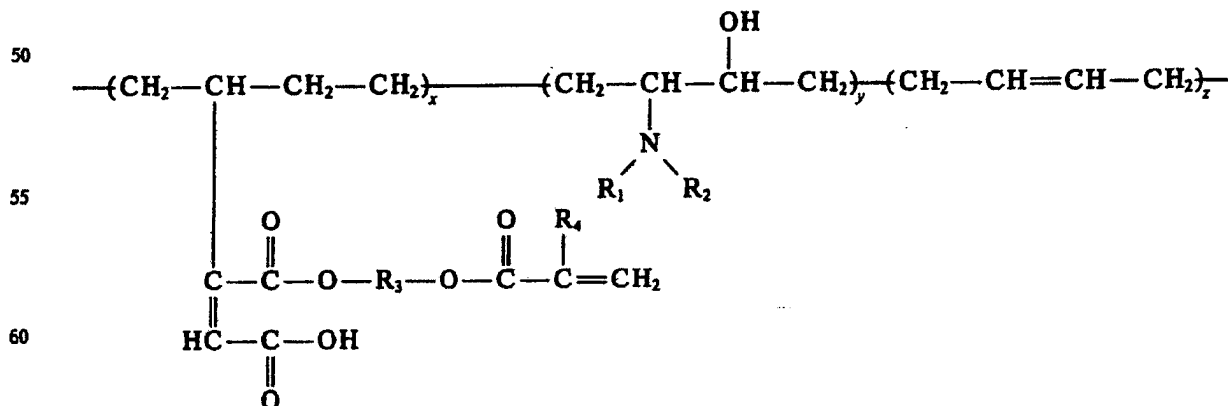
- Die vorerwähnten 5 Proben werden sowohl in unvulkanisiertem Zustand als auch nach 15minütiger Vulkani-  
sation durch Pressbehandlung bei 160°C auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind  
in Tabelle VI zusammengestellt. Aus Tabelle VI geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Proben den Vergleichs-  
proben in bezug auf Zugeigenschaften, dynamische Viskoelastizitätseigenschaften und Quelleigenschaften über-  
legen sind. Die erfindungsgemäße Probe weist eine niedrige Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf.  
Dies zeigt, daß die Silicatschichten des Montmorillonits gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind. Es  
ist auch festzustellen, daß die erfindungsgemäße Probe aufgrund der geringen Mooney-Viskosität in bezug auf  
die Verarbeitbarkeit überlegen ist.

Tabelle VI

Tests	Proben Nr. 4	Vergleichsproben Nr.			
		C6	C7	C8	C9
Spannung bei 100% Dehnung (MPa)	4,7	2,0	2,2	2,0	4,6
Hystereseverlust (%)	28	17	18	18	25
Lagermodul (MPa), bei 25°C	14,5	3,0	3,3	3,2	14,3
Lagermodul (MPa), bei 100°C	7,9	2,1	2,3	2,5	7,3
Peaktemp. des mechanischen Verlusts (°C)	-27	-25	-27	-24	-24
Quellung in Benzol	4,80	5,21	5,23	5,18	4,82
Mooney-Viskosität (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	40	42	39	45	51

## Beispiel 15

In 8,0 Liter Wasser werden 520 g flüssiges Polybutadien (Produkt der Japan Petrochemical Co., Ltd., EC-  
1800-150/100, Molekulargewicht 1800, Gehalt an Äthylcellosolve 20 Prozent) der folgenden Formel



(worin  $x : y : z = 1 : 1 : 1$ ;  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_4$  bedeuten Alkylreste, Allylreste, Arylreste oder Wasserstoffatome; und  $R_3$   
bedeutet einen Alkylrest, Allylrest oder Arylrest) dispergiert.

Die Dispersion wird mit 47,3 ml konzentrierter (35%) Salzsäure versetzt. Die Dispersion des flüssigen  
Polybutadiens wird zu einer Suspension von 385 g Montmorillonit vom Na-Typ, dispergiert in 20 Liter Wasser  
unter Verwendung eines Propellermischers, gegeben. Beim Montmorillonit vom Na-Typ handelt es sich um

Kunipia F, Kunimine Kogyo Co., Ltd., mit einer Silicatschichtdicke von 1,0 nm (10 Å), einer Silicatschichtgröße von 100 nm × 100 nm (1000 Å × 1000 Å), einer Schichtoberfläche von 1,00 nm<sup>2</sup> (100 Å<sup>2</sup>) pro negativer Ladung und einer Kationenaustauscherkapazität von 119 Milliäquivalenten pro 100 g.

Das Reaktionsprodukt wird filtriert und mit einer Filterpresse gesammelt. Anschließend wird eine Vortrocknung bei 80°C und eine Vakuumtrocknung bei 100°C durchgeführt. Man erhält einen Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien. Die Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_2$ ) des Komplexes wird durch Puls-NMR gemessen. Es wird eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2s}$ ) von etwa 10 µs im Harzzustand (Glaszustand) und eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2l}$ ) von etwa 1 ms im Kautschukzustand, angegeben als molekulare Mobilität von Protonen (<sup>1</sup>H) im flüssigen Polybutadien, beobachtet. Der Anteil der  $T_{2s}$ -Komponente, der dem Bereich entspricht, in dem die molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist, beträgt mehr als 50 Prozent. Dies zeigt, daß eine starke Bindung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien gebildet worden ist und daß mehr als 50 Prozent der Kautschukmolekülkette nahe der Oberfläche eingeschränkt sind. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Komplexes zeigt, daß die (001)-Ebene von Montmorillonit verschwunden ist und die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im flüssigen Polybutadien dispergiert sind. Es wird festgestellt, daß das Montmorillonit im Komplex einen Silicat-Zwischenschichtabstand von mehr als 4,3 nm (43 Å) aufweist.

Der Komplex wird mit festem Kautschuk (Acrylnitril-Butadien-Copolymerisat kautschuk (NBR) mit einem Gehalt an 41 Prozent AN, Nipol 1041B, Nippon Zeon Co., Ltd.) gemäß der in Tabelle VII angegebenen Formulierung vermischt. Die Gemische werden jeweils mit 0,5 Gewichtsteilen Schwefel (als Vulkanisationsmittel), 1 Gewichtsteil Cyclohexylbenzothiazolylsulfenamid und 2 Gewichtsteilen Tetramethylthiuramdisulfid (als Vulkanisationsbeschleuniger), 5 Gewichtsteilen Zinkoxid (als Vulkanisationshilfsmittel) und 1 Gewichtsteil Stearinsäure versetzt. Das Gemisch wird mit einer 8-in-Walzenmühle bei 50°C geknetet. Man erhält Kautschukmassen (Proben 5 und 6). Die Menge des in den Proben 5 und 6 als Füllstoff verwendeten Montmorillonits beträgt 5 bzw. 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse.

Zu Vergleichszwecken werden die nachstehend aufgeführten Vergleichsproben C10 bis C13 gemäß den vorstehenden Angaben hergestellt (vgl. Formulierung in Tabelle VII).

Probe C10:

Die Herstellung erfolgt mit reinem NBR ohne Komplex.

Probe C11:

Der Komplex wird durch ein Gemisch ersetzt, das durch einfaches mechanisches Mischen von Montmorillonit und flüssigem Polybutadien im Verhältnis 1 : 1 erhalten worden ist.

Probe C12:

Der Komplex wird durch Montmorillonit allein ersetzt.

Probe C13:

Der Komplex wird durch FEF-Kohlenstoff ersetzt.

Im Fall der Probe C11, bei der es sich um ein bloßes mechanisches Gemisch aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien handelt, ergibt die Röntgenbeugungsspektroskopie einen kaum variierenden Peak, entsprechend der (100)-Ebene von Montmorillonit. Puls-NMR ergibt keine Daten, die dem Bereich des Kautschuks entsprechen, dessen molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist. Dies zeigt, daß nur eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien besteht. Beim mechanischen Gemisch handelt es sich um einen nicht zerkleinerungsfähigen Brei, bei dem koagulierte Montmorillonit von flüssigem Polybutadien eingeschlossen ist. Die Menge an Montmorillonit oder Ruß, die in den Proben C10 bis C13 als Füllstoff verwendet worden ist, beträgt 0, 10, 10 bzw. 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse.

Die vorerwähnten 6 Proben werden sowohl in unvulkanisiertem Zustand als auch nach 20minütiger Vulkanisation durch Pressbehandlung bei 160°C auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengestellt. Aus Tabelle VIII ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Proben den Vergleichsproben in bezug auf die Zugeigenschaften, dynamischen Viskoelastizitätseigenschaften und Quelleigenschaften überlegen sind. Die erfindungsgemäßen Proben weisen eine Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf, die niedriger als bei der aus reinem Kautschuk hergestellten Probe C10 ist. Dies zeigt, daß die flüssige Kautschukkomponente im festen Kautschuk gelöst ist und die Silicatschichten von Montmorillonit gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind.

Es ist auch festzustellen, daß die Proben der erfindungsgemäßen Beispiele den Vergleichsproben (mit Ausnahme von Probe C11) in bezug auf Verformbarkeit und Verarbeitbarkeit überlegen sind, was auf die geringe Mooney-Viskosität zurückzuführen ist. (Im Fall der Probe C11 wirkt der flüssige Kautschuk, der keine Kombination mit Montmorillonit eingehen kann, selbst als Weichmacher, was die Mooney-Viskosität in erheblichem Ausmaß verringert. Jedoch ergeben sich bezüglich der anderen Eigenschaften keine Vorteile.)

Tabelle VII

Bestandteile (Gew.-Teile)	Proben Nr.		Vergleichsproben Nr.			
	5	6	C10	C11	C12	C13
NBR	95	90	100	90	100	100
Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien	10	20	—	—	—	—
Mechanisches Gemisch aus Mont- morillonit und flüssigem Polybutadien	—	—	—	20	—	—
Montmorillonit	—	—	—	—	10	—
FEF-Ruß	—	—	—	—	—	20
Menge an Montmorillonit oder FEF-Ruß pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse	5	10	0	10	10	20

Tabelle VIII

Tests	Proben Nr.		Vergleichsproben Nr.			
	5	6	C10	C11	C12	C13
Spannung bei 100% Dehnung (MPa)	3,0	4,2	1,1	1,2	1,1	2,1
Hystereseverlust (%)	14	19	8	9	9	11
Lagermodul (MPa) bei 25°C	10,1	14,9	3,9	4,3	4,1	6,4
Lagermodul (MPa) bei 100°C	8,8	11,4	3,3	3,4	3,5	5,0
Peaktemp. des mechanischen Verlusts (°C)	-4	-4	-3	-4	-1	-1
Quellung in Benzol	3,15	3,03	3,90	3,92	3,86	3,80
Mooney-Viskosität (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	56	53	65	50	68	74